



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08045548

(43)Date of publication of application: 16.02.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/62

(21)Application number: 06182269

(71)Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing: 03.08.1994

(72)Inventor:

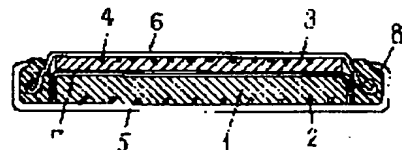
YAMAURA JUNICHI

(54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the polarization of a negative electrode which uses a carbon material mainly of a graphite under a low temperature ambience, and to prevent a large amount of separation of a metal lithium on the surface of the negative electrode in the charging time under the low temperature condition.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery uses a negative electrode plate made by forming a mixture whose main component material is the carbon material powder mainly of a graphite, on a metallic collector 2. This mixture includes at least one sort of metal element selected from the group consisting of gold, silver, copper, nickel, chromium, zinc, and cadmium.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-45548

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/62	Z			

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平6-182269

(22) 出願日 平成6年(1994)8月3日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

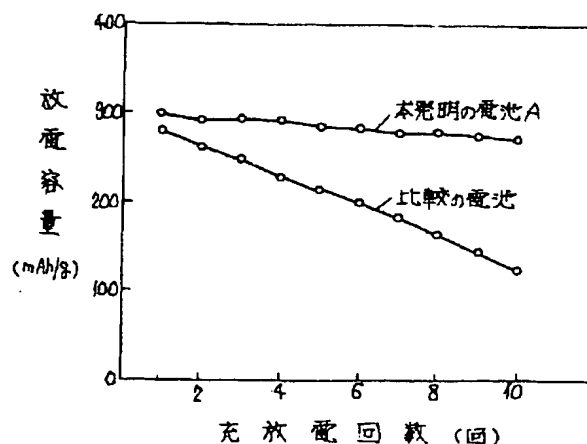
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池およびその負極の製造法

(57) 【要約】

【目的】 黒鉛を主体とする炭素材料を用いた負極の低温環境下での分極を小さくし、低温充電時に負極表面に金属リチウムが多量に析出することを防止する。

【構成】 黒鉛を主体とする炭素材料粉末を主構成材料とする合剤を金属製集電体2上に成形した負極板を用いた電池であり、前記合剤は金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を含むものである。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛を主体とする炭素材料粉末を主構成材料とする合剤を金属製集電体上に成形した負極板を用いた電池であり、前記合剤は金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を含むリチウム二次電池。

【請求項2】合剤中に含まれる金属元素は粉末であり、合剤中で炭素材料粉末と前記金属粉末とを混合した請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】炭素材料粉末に対する前記金属粉末の混合量は3～10重量%である請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】黒鉛を主体とする炭素材料粉末を主構成材料とする合剤を金属製集電体上に成形した負極板を用いた電池であり、前記炭素材料粉末の表面に金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を付着させたリチウム二次電池。

【請求項5】黒鉛を主体とする炭素材料粉末を主構成材料とする合剤を金属製集電体上に成形した負極板を用いた電池であり、前記炭素材料粉末の表面には金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素のメッキを施したリチウム二次電池。

【請求項6】炭素材料粉末に対する前記金属のメッキ量は1～5重量%である請求項5記載のリチウム二次電池。

【請求項7】金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属のイオンを含むメッキ浴中に、炭素材料粉末と還元剤とを投入攪拌し、酸化還元反応を利用した無電解メッキによって、前記炭素材料粉末の表面に前記金属のメッキを施すリチウム二次電池用負極の製造法。

【請求項8】金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属のイオンを含むメッキ浴中に、炭素材料粉末を投入攪拌し、前記メッキ浴中に導入した陽極と陰極の間に通電を行って、前記炭素材料粉末の表面に前記金属のメッキを施すリチウム二次電池用負極の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池の、とくにその黒鉛を主体とする炭素材料を用いた負極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小形・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧・高エネルギー密度を有

2

する電池として期待が大きい。

【0003】特に最近、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウム複合酸化物を正極活物質とし、負極活物質に炭素材を用いた電池系が、高エネルギー密度のリチウム二次電池として注目を集めている。この電池系は正、負極ともにリチウムのインターカレーション反応を利用しているためデンドライト状にリチウムが析出することによる電池の短絡はなく電池の安全性と急速充電が期待できるものである。とくに、負極活物質として黒鉛を主体とする炭素材料の粉末を用いた場合、高容量でかつ高い電池電圧を有し、高エネルギー密度の電池が得られる。

【0004】これは、黒鉛材料の反応電位が比較的金属リチウムの電位に近いため負極に用いると高電圧が得られるとともに、黒鉛材料自体が整然とした層状の結晶構造を有するためこの層間にリチウムを理論的に $\text{C}_6\text{Li}$ （372mAh/gの容量に相当）まで取りこめることができ高容量となることによる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、黒鉛を主体とする炭素材料を用いた負極を低温で充電した場合には、負極表面に金属リチウムが多量に析出していた。これは前記炭素材料の反応電位が金属リチウムの電位に近いとともに低温環境下での分極が大きいため、炭素材料の反応電位がリチウムの析出電位に到達し炭素材料の表面に容易にリチウムが析出することに起因している。

【0006】また、負極の分極が大きくなる原因としては、黒鉛材料が層状の結晶構造を有するため電気伝導性に異方性があり、粒子どうしの接触状態によっては粒子間の電気伝導が妨げられること、また、粒子間や粒子と集電体との間には接触抵抗が存在することによると考えられ、これらの抵抗に起因する分極により炭素材料の反応電位がリチウムの析出電位に達していた。

【0007】本発明は、このような課題を解決するものであり、黒鉛を主体とする炭素材料を用いた負極の低温環境下での分極を小さくし、低温充電時に負極表面に金属リチウムが多量に析出することを防止するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明のリチウム二次電池は、黒鉛を主体とする炭素材料粉末を主構成材料とする合剤を金属製集電体上に成形した負極板を用いた電池であり、前記合剤は金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を含むものである。

【0009】ここで、前記金属元素は前記炭素材料粉末の表面にメッキされていることが好ましい。

## 【0010】

【作用】本発明のリチウム二次電池は、黒鉛を主体とする炭素材料粉末に、金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜

鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を混合あるいはメッキしたものであり、金属特有の極めて高い導電率と電気伝導の等方性を利用して、前記炭素材料の粉末間の接触抵抗や、黒鉛の異方性によって生じる電気伝導性の低下を防止することができる。

【0011】したがって、上記の抵抗に起因する分極を小さくして、炭素材料の反応電位が金属リチウムの析出する電位に達することを防ぎ、負極表面に金属リチウムが析出することを防止することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0013】図1に本発明のコイン形リチウム二次電池の試験用電池の縦断面図を示す。図1で1は平均粒子径 $10\mu\text{m}$ で $d002$ が $3.37\text{\AA}$ 以下、 $Lc$ が $1000\text{\AA}$ 以上の黒鉛粉末に平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のニッケル粉末5重量%と結着剤としてスチレンブタジエン樹脂5重量%をミキサーで混合して黒鉛粉末にニッケル粉末を混合あるいは付着させた合剤をチタンネットからなる集電体2上加圧成形した作用極である。3はステンレス鋼製ネット4に圧着した金属リチウムからなる対極である。5は正極ケース、6は封板、7はポリプロピレン樹脂製セパレータ、8はポリプロピレン樹脂製ガasketである。電解液は、 $1\text{mol/l}$ の六フッ化リン酸リチウムを炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒に溶解させたものである。この電池を本発明の電池Aとした。

【0014】また、黒鉛粉末にニッケル粉末を混合しない以外は本発明と同様の電池を作製し、これを比較の電池とした。

【0015】この電池では図2に示したように電池電圧は充電時に下がり、 $0\text{V}$ を下回ってリチウムが析出する電位に近づいた。

【0016】ついで、本発明と比較の電池を用い、 $0^\circ\text{C}$ において充放電試験を行った。充放電条件は電流密度 $0.5\text{mA/cm}^2$ の定電流で行った。この結果を図3に示す。

【0017】図3に示したように、本発明の電池Aでは比較の電池に比べて容量劣化が小さかった。これは、低温充電時には電池電圧は $0\text{V}$ を下回ってリチウムの析出する電位に近づくが、本発明の電池では比較の電池に比べてニッケル粉末を添加することにより電池電圧の分極を小さくすることができ、電池電圧がリチウムの析出電位に到達せずにリチウムの析出を抑制することができたためと考えられる。

【0018】次に、黒鉛粉末の表面にニッケルをメッキした以外は本発明と同様の電池を作製し、これを本発明の電池Bとした。ニッケルメッキの量は黒鉛粉末の5重量%とした。

【0019】ここで、黒鉛粉末の表面へのニッケルのメ

ッキは次のようにして行った。まず、ニッケルのメッキ浴中に黒鉛粉末を投入した後、攪拌を行った。そして、前記メッキ浴中に導入した陽極と陰極の間に電圧を印加して所定の通電を行うと、浴中で攪拌された黒鉛粉末の表面にニッケルメッキを施すことができた。このメッキのメカニズムは、良導体である黒鉛粉末の粒子が陰極に衝突して接触するとあたかも陰極表面に突起部が形成されたようになり、陰極から供給された電子によってこの突起物の表面にニッケルが析出し、次の瞬間攪拌により再び浴中に浮遊するものであると考えられ、この繰り返しによって黒鉛粉末の表面にニッケルのメッキ層が形成された。

【0020】この電池を用いて上記と同様の充放電試験を行った。この結果を図4に示す。図4に示したように、本発明の電池Bでは電池の容量劣化はほとんどなかった。

【0021】なお、本実施例では黒鉛粉末にニッケルを混合あるいはメッキしたが、ニッケル以外に金、銀、銅、クロム、亜鉛、カドミウムであっても同様の効果が得られた。

【0022】また、本実施例ではメッキ方法として電解メッキ法を用いたが、これ以外にメッキ浴中にヒドラジン等の還元剤を混入し、黒鉛粉末表面に酸化還元反応によりメッキを施す無電解メッキ法であっても良い。

【0023】さらに、本実施例では黒鉛粉末に対するニッケル粉末の混合量を5重量%としたが、これ以外に3~10重量%の範囲でニッケル粉末を添加しても良い。

【0024】また、ニッケル粉末の平均粒子径は $3\mu\text{m}$ としたが、黒鉛粉末の平均粒子径に対してニッケル粉末の平均粒子径を $1/3\sim 1/10$ の範囲内にすると同様の効果が得られる。

【0025】また、黒鉛粉末に対するニッケルのメッキ量は5重量%としたが、これ以外に1~5重量%の範囲でニッケルメッキを施しても良い。

【0026】

【発明の効果】以上のように本発明のリチウム二次電池は、黒鉛を主体とする炭素材料粉末に、金、銀、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、カドミウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種類の金属元素を混合あるいはメッキしたものであり、金属特有の極めて高い導電率と電気伝導の等方性を利用して、前記炭素材料の粉末間の接触抵抗や、黒鉛の異方性によって生じる電気伝導性の低下を防止することができる。

【0027】したがって、上記の抵抗に起因する分極を小さくすることができ、負極表面に金属リチウムが析出することを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン形リチウム二次電池の試験用電池の縦断面図

【図2】充電時の電池電圧挙動を示す図

10

20

30

40

50

【図3】本発明と比較のコイン形リチウム電池の低温充放電サイクル寿命を示す図

【図4】本発明の他のコイン形リチウム電池の低温充放電サイクル寿命を示す図

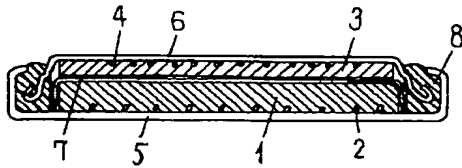
【符号の説明】

- 1 作用極  
2 集電体

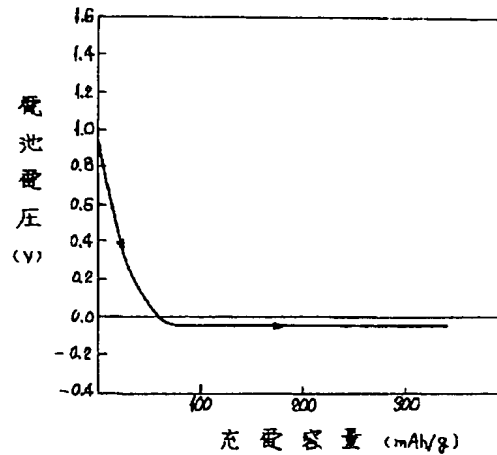
- \* 3 対極  
4 ステンレス鋼製ネット  
5 正極ケース  
6 封口板  
7 セパレータ  
8 ガasket

\*

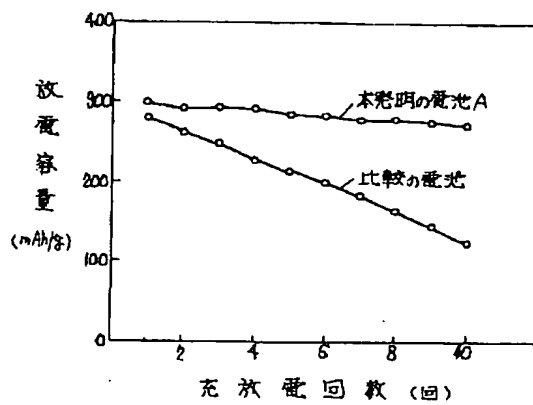
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

